第 28 卷 第 2 期 2016年 3 月
腐蚀科学与防护技术
CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY
Vol.28 No.2 Mar. 2016

阴极保护电位对E550钢氢脆敏感性的影响

陈祥曦[1,2] 张海兵[2] 赵 程[1] 许立坤[2]

1. 青岛科技大学机电学院 青岛 266061;
2. 中国船舶重工集团公司第七二五研究所 海洋腐蚀与防护重点实验室 青岛 266101

摘要:采用慢应变速率拉伸实验方法 (SSRT) 结合断口扫描电镜 (SEM) 观察,研究了阴极保护电位对E550钢在海水中氢脆敏感性的影响。结果表明:随着阴极保护电位负移,E550钢在海水中的氢脆敏感性增加,阴极保护电位为-0.95 V (*vs* SCE) 时,拉伸试样出现脆性解理断裂特征,电位为-1.05 V时,E550钢断口呈明显脆性断裂特征。

关键词:阴极保护 氢脆 慢应变速率拉伸 E550钢

中图分类号:TG142.33 **文献标识码**:A **文章编号**:1002-6495(2016)02-0144-05

Effect of Cathodic Protection Potentials on Susceptibility to Hydrogen Embrittlement of E550 Steel

CHEN Xiangxi[1,2], ZHANG Haibing[2], ZHAO Cheng[1], XU Likun[2]

1. College of Electromechanical Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266061, China;

2. State Key Laboratory for Marine Corrosion and Protection, Luoyang Ship Material Research Institute, Qingdao 266101, China

Abstract: The susceptibility to hydrogen embrittlement (HE) of E550 steel was investigated in seawater by means of slow strain rate test and SEM observation of fractured surfaces. The results showed that the susceptibility to hydrogen embrittlement increased with the decrease of cathodic protection potential. The fracture surface of the steel after slow strain rate test exhibited cleavage brittle fracture at -0.95 V (*vs* SCE). In general, E550 steel was subject to HE in sea water at -1.05 V.

Key words: cathodic protection, hydrogen embrittlement, slow strain rate test, E550 steel

1 前言

船用高强钢由于自身的组织结构特点,如位错、夹杂等组织缺陷,晶格发生高度畸变,容易发生氢脆、应力腐蚀以及腐蚀疲劳等局部腐蚀失效破坏。海洋环境是苛刻的腐蚀环境,因此通常对服役于海洋环境的高强钢采取阴极保护的措施进行腐蚀控制[1]。然而,阴极保护电位控制不当,则可能会在高强钢表面析氢,并且会吸附于基体表面渗透到金属内部,从而导致其存在发生氢脆断裂的危险。

为了提出适合高强钢的阴极保护准则,国内外学者开展了大量相关的研究。英国Batt等[2]的研究认为700 MPa的Welddox700钢和900 MPa的Steel900在天然海水中的最佳保护电位为-0.77 V。Coudreuse等[2]则认为将保护电位从-1.05 V正移到-0.85 V,其氢脆影响可以大大降低。美国根据对使用的高强钢的调查结果认为屈服强度大于700 MPa钢的电位负于-0.95 V即会引起氢脆。韩国、日本等国也针对高强钢焊缝的阴极保护开展了一些研究[4,5]。我国针对ZC-120[6]、16Mn[7]、907[8]、921A[9]等钢种不同阴极保护电位下的氢脆性能也进行了研究。

材料不同,阴极保护电位对其氢脆敏感性的影

定稿日期:2015-05-14
基金项目:国家自然科学基金项目 (51401185) 资助
作者简介:陈祥曦,男,1990年,硕士生
通讯作者:张海兵,E-mail:zhanghb@sunrui.net,研究方向为材料腐蚀与防护
DOI:10.11903/1002.6495.2015.087

响亦不相同。E550钢是常用的海工结构钢之一，目前未见阴极保护对该材料氢脆敏感性影响的报道。本文采用慢应变速率拉伸实验法 (SSRT) 研究了在海水中阴极保护电位对E550高强钢氢脆敏感性的影响规律。

2 实验方法

实验材料为宝钢产的E550钢，钢板的微观组织为回火马氏体组织[10]。材料成分 (质量分数，%) 为：C 0.20，Si 0.55，V 0.10，Cr 0.12，Mn 1.57，Ni 0.02，Mo 0.10，Fe 余量。拉伸试样尺寸见图1。依次用400#、600#、800#、1000#、1200#砂纸逐级打磨至表面光亮，试样先用丙酮在超声波中除油20 min，然后用乙醇擦洗，冷风吹干后放在干燥器中备用。电化学试样尺寸为10 mm×10 mm×3 mm，用环氧树脂封样，留取1 cm^{2}的工作面积，分别依次使用400#、600#、800#、1000#、1200#水磨砂纸逐级打磨直到试样表面光亮无划痕，用乙醇擦洗并用冷风吹干，然后放在干燥器中备用。

电化学实验采用三电极体系，辅助电极为铂铌丝，参比电极为饱和甘汞电极 (SCE)，扫描范围−0.80~0.05 V (*vs* E_{corr})；扫描速率20 mV/min，本文所有电位均相对于SCE。实验介质为青岛海域天然海水，实验温度为室温。

采用仪征GY-10慢应变速率拉伸实验机进行慢拉伸实验，拉伸速率为0.005 mm/min (1.85×10^{-6}s^{-1})，实验介质为青岛海域天然海水，空白试样介质为甘油。通用三电极体系和中船重工725所自制的恒电位仪对海水介质中的拉伸试样施加恒电位阴极保护，阴极保护电位分别为−0.80~−1.10 V，每隔0.05 V取一个保护电位进行实验分析。

实验结束后立即取出试样用蒸馏水、乙醇清洗断口，冷风吹干，测量断后伸长率，断面收缩率；用XL-30环境扫描电镜 (SEM) 观察断口的微观组织形貌。

3 结果与讨论

3.1 阴极极化曲线

E550裸钢在海水中的极化曲线如图2所示。从图中可以看出，阴极极化曲线上存在两个拐点。其中，第一个拐点为阴极反应由氧的活化极化控制变为氧扩散控制，第二个拐点在−0.95~−1.10 V，为阴极析氢反应的起始电位，也即阴极保护电位应避免负于该电位。一般而言，阴极保护电位范围应在第一个拐点和第二个拐点之间。鉴于E550钢的特性，其最负阴极保护电位应通过进一步的研究确定。

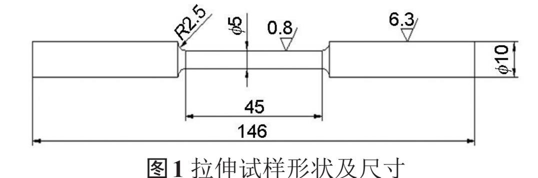


图1 拉伸试样形状及尺寸

Fig.1 Shape and size of the specimen (gage length 25 mm)

3.2 不同阴极极化电位下E550钢的氢脆敏感性

慢应变速率拉伸实验 (SSRT) 中主要的性能评价指标有屈服强度σ_s、抗拉强度σ_b、断裂强度σ_f、断后延伸率δ、断面收缩率Ψ、断裂时间t_f、断裂能G (载荷-位移曲线下的面积)。本文采用工程上经常使用的氢脆系数F_H评价E550钢在试验条件下的环境氢脆敏感性。氢脆系数即材料断面收缩率的相对损失百分率：

$$F_H = \frac{\psi_0 - \psi}{\psi_0} \times 100\% \tag{1}$$

式中：F_H为氢脆系数，即断面收缩率损失的百分数；ψ_0为甘油实验样品；ψ为试样在腐蚀环境中的断面收缩率。

根据氢脆系数F_H值划分不同的区域范围：当F_H>35%时为脆断区，材料肯定会发生氢脆；25%≤F_H≤35%时为危险区，材料存在氢脆的潜在危险；F_H<25%时为安全区，材料不会发生氢脆。

从不同阴极保护电位下氢脆系数F_H的变化曲线 (图3) 以及结合表1可以看出，随着阴极保护电位负移，氢脆系数增加。当保护电位处于E_{corr}(−0.66 V)至−1.00 V的电位区间内，氢脆系数在25%以内波动，材料处于安全区，不会发生氢脆；当电位达到−1.05 V时，氢脆系数突然增大到30.73%，材料进入危险区，此时材料存在发生脆断的危险性；当保护电位为−1.10 V时，氢脆系数继续升高至30.90%，材料依旧处于危险区，材料仍然存在发生脆断的危险性。根据拟合曲线可以得出，当氢脆系数达到25%时，对应的电位为−1.006 V。因此，E550钢最负阴极

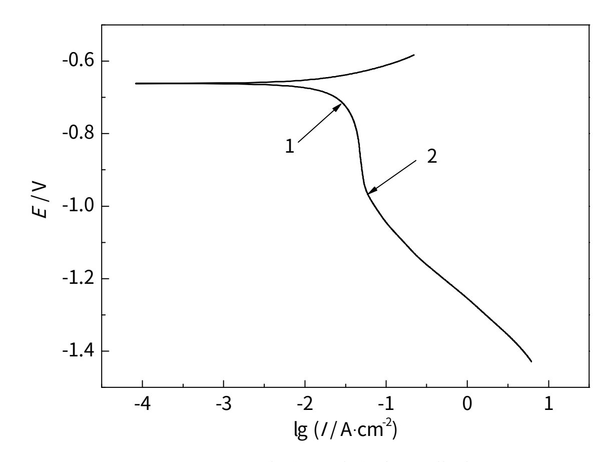
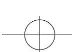


图2 E550钢在海水中的极化曲线

Fig.2 Polarization curve of E550 steel in sea water



保护电位应为−1.006 V。

阴极保护下金属材料的氢脆敏感性与延伸率、断裂时间相关，随延伸率减小、断裂时间缩短而增大[11]。从 (表1) E550钢在海水中不同阴极保护电位下的氢脆系数和断裂时间 t_f可以看出，试样的断裂时间 t_f随阴极保护电位的负移而缩短，材料的氢脆敏感性随断后延伸率δ的减小和断裂时间 t_f的缩短而增大，与上述规律基本一致。在−1.00 V时，断裂时间为23.51 h，此时材料的氢脆系数为24.37%，小于25%，材料处于安全区，不会发生脆断。但随着电位继续负移，材料的断裂时间有所上升，在−1.10 V时达到22.93 h，原因是阴极保护电位过负，在试样表面生成一层致密的钙镁沉积层，隔绝了由于阴极保护电位过负在金属材料表面生成的氢向组织内部的渗透，对材料起到了一定的保护作用，从而延缓了脆性断裂的发生时间[12]，但由于保护电位过负，材料

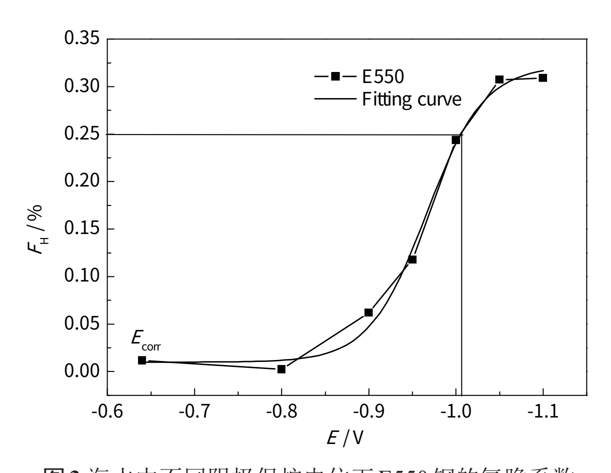


图3 海水中不同阴极保护电位下E550钢的氢脆系数

Fig.3 Variation curves of hydrogen embrittlement coefficient at different cathodic protection potentials in sea water

表1 海水中不同阴极保护电位下E550钢氢脆系数、断裂时间和断后延伸率

Table 1 Hydrogen embrittlement coefficient and break time and break elongation under different cathodic protection potentials in sea water

Potential / V	F_H / %	t_f / h	δ / %
Glycerin	---	27.28	24.00
E_{corr}	1.17	26.30	24.08
−0.80	0.25	27.30	24.32
−0.90	6.20	26.28	24.32
−0.95	11.77	25.71	24.64
−1.00	24.37	23.51	20.64
−1.05	30.73	22.68	18.72
−1.10	30.90	22.93	13.28

的氢脆系数在−1.05 V时增大到为30.73%，材料进入危险区区，材料此时存在发生脆断的危险性，而随着电位继续负移，氢脆系数依旧在30%上下波动，因此阴极保护电位负于−1.05 V，材料就处于过保护状态，材料表面析出氢会进入金属组织中产生氢脆[13]，因此在施加阴极保护时应十分注意。

鉴于E550钢化学成分与235钢、16Mn钢的化学成分相近，且由于测试其氢扩散系数实验周期较长，经过查询相关文献，确定E550钢在常温海水中的氢扩散系数为10^{-5} cm^2/s左右[14]。在慢应变速率拉伸实验的条件下，拉伸试样的工作段会发热，使得氢的扩散行为加快；同时在应力的作用下，金属组织内部的晶体缺陷 (如位错、空位等) 会加速晶格畸变的发生，进一步加快氢在金属内部的扩散。因此认为在慢应变速率拉伸实验的较短的周期内，在阴极保护电位较负的情况下，氢能够渗透到试样的内部导致氢脆断裂的发生。

3.3 阴极保护对钢的力学性能影响

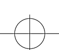
通过在不同阴极保护电位下测得的E550钢应力-应变曲线 (图4) 可以看出，随着阴极保护电位负移，材料的应变总体呈现出减小的趋势，这表明材料的脆性在增大。图4a中E550钢在甘油和海水中的应力应变曲线基本重合，说明E550钢在海水中并不具有应力腐蚀敏感性。

随着阴极保护电位负移，应力-应变曲线偏离越大，材料的应变总体呈现出减小的趋势，如图4b所示，从32.72%降至27.22%，这表明材料的韧性降低，脆性在增大。对比应力-应变曲线发现，在−0.80 V电位下，其应力-应变曲线与在甘油中的最为相近，E550钢的应变量达到了32.72%。在−0.90 V的阴极保护电位下E550钢的力学性能最佳，其抗拉强度比在甘油中的略微偏高。与自腐蚀状态相比，在施加−0.80~−0.90 V的阴极保护电位后E550钢拉伸试样应变量相对于自腐蚀电位在增大，表明在此阴极保护电位区间材料得到了保护，没有应力腐蚀敏感性。从阴极保护电位负于−0.95 V开始，材料的应变明显降低，应变量为30.86%，开始低于自腐蚀状态下的数值。随着施加的阴极保护电位持续负移，应变量继续减小，在−1.10 V电位下，试样的应变量仅为27.22%。

综上所述，E550钢在−0.95~−1.10 V的阴极保护电位下，拉伸试样的应变量明显减小，表明E550钢在此阴极保护电位区间内具有明显的氢脆敏感性。

3.4 断口形貌分析

图5为不同阴极保护电位下E550钢拉伸试样



断口在扫描电镜 (SEM) 不同倍率下的观察结果。图5a，b分别给出了E550钢在甘油和海水中自腐蚀电位下拉伸试样断口的SEM照片，从图中可以看出：拉伸断口具有明显的韧窝，且占据面积比例很大，由此可知试样在甘油和E_{corr}电位时，E550钢的拉伸试样断裂形式都为韧性断裂，说明E550钢在慢应变速率拉伸试验中产生大量的塑性形变。当外加拉应力超过E550钢的屈服强度后，拉伸试样开始发生塑性形变。在材料内部夹杂物、析出相、晶界、亚晶界或其他塑性流变不连续的地方发生位错塞积，晶格高度畸变，产生应力集中，进而造成微孔洞的产生，且随着流变的增加，显微孔洞不断扩展，互相吞并，彼此相连形成裂纹，裂纹尖端处小孔形核和扩展，边缘部分分离，最后发生缩颈和破断，断口呈现杯锥型断裂形貌。当阴极保护电位在−0.80 V时，E550钢的拉伸试样断口形貌如图5c所示，可以看出，试样断口具有大量的韧窝组织，说明试样此时断裂形式依旧是韧性断裂。

图5d给出了阴极保护电位为−0.95 V时拉伸试样断口的SEM像，从图中可看出：断口形貌发生了很大的变化，颈缩进一步减小，但在试样断口中韧窝组织还是占据较大面积，因此其断裂方式还是韧性断裂。

随阴极保护电位继续负移，在−1.00 V电位下，E550钢的断口纤维区韧窝组织很少出现，所占比例很小，在纤维区出现了大量的小解理刻面和准解理组织，而在放射区和剪切唇处出现了解理组织的脆性断裂的特征，如图5e所示。而当施加的阴极保护电位达到−1.10 V时 (图5f)，拉伸试样断口的绝大部分已经呈现出完全的解理组织的特征，此时材料为完全脆断。因此，当阴极保护电位负于−1.00 V后，E550钢的断裂形式主要以脆性断裂为主。

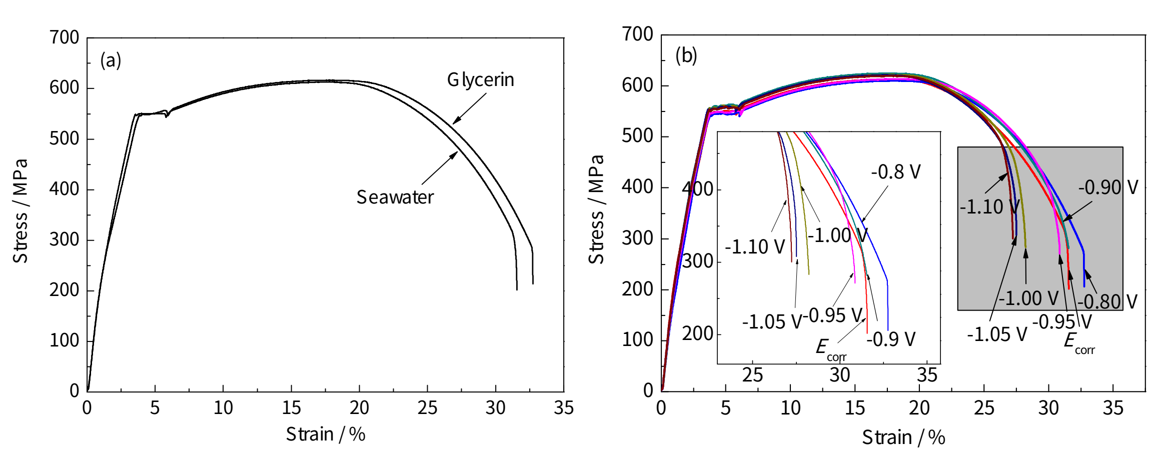


图4 在海水中不同阴极保护电位下E550钢慢应变拉伸应力-应变曲线

Fig.4 Slow strain rate test tensile stress-elongation curves of E550 steel with different cathodic protection potentials in sea water: (a) inert medium (glycerin) and sea water; (b) different cathodic protection potentials in sea water

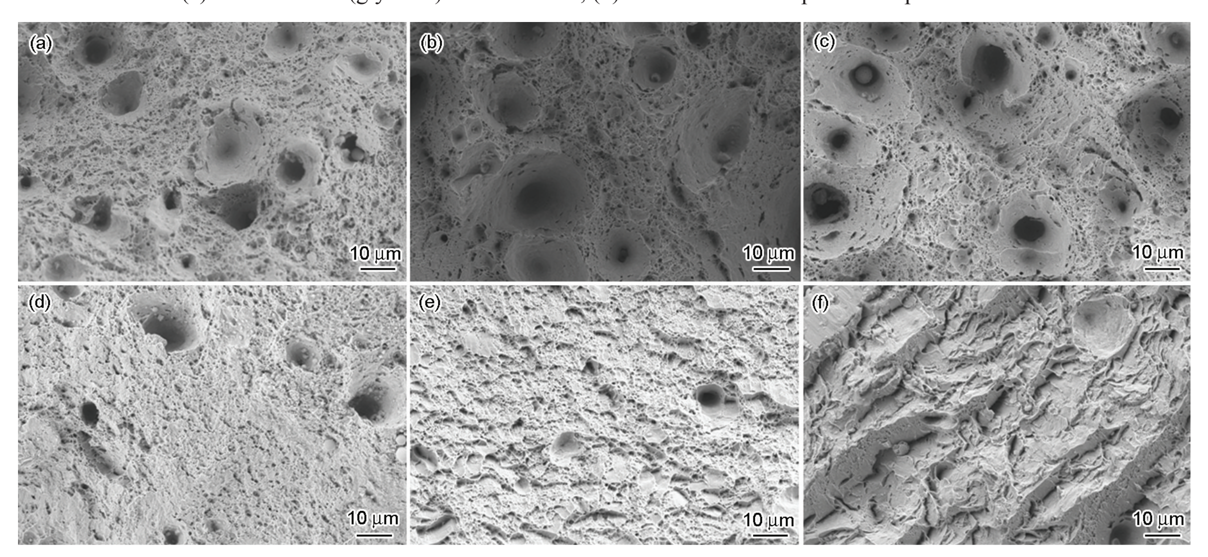


图5 不同阴极保护电位下E550钢拉伸试样断口SEM像

Fig.5 SEM observations on tensile samples fracture of E550 steel under different cathodic protection potentials in sea water: (a) glycerin; (b) E_{corr}; (c) −0.80 V; (d) −0.95 V; (e) −1.00 V; (f) −1.10 V

综上所述：在 E_{corr}~-0.95 V的阴极保护电位区间，E550钢的断裂方式主要表现为韧性断裂。当阴极保护电位负于-0.95 V后，E550钢脆性断裂倾向逐渐增大。当阴极保护电位进一步负移到负于-1.00 V后，E550钢的断裂方式转变为脆性断裂。这是因为在该保护电位下，出现了过保护情况，金属材料表面发生析氢反应，氢吸附于基体表面扩散到裂纹的前端，从而使裂纹前端的金属发生脆变。随着应力腐蚀的进行，氢会不断扩散到裂纹前端，从而加速裂纹的扩展，使材料在远低于其断裂应力的条件下发生断裂。

4 结论

(1) 随阴极保护电位变负，E550钢氢脆系数逐渐增大，断裂时间逐渐缩短，韧性降低，氢脆敏感性增加。

(2) 在 E_{corr}~-1.00 V阴极保护电位区间内，E550钢在海水中没有明显的应力腐蚀敏感性，氢脆系数不超过25%，断口形貌没有明显脆性断裂特征；当保护电位达到-1.05 V时，氢脆系数增加至30.73%，断口形貌具有明显的脆性断裂特征，进入脆断危险区，存在发生脆断的危险性。

(3) 根据氢脆系数拟合曲线得出，当氢脆系数达到25%时，对应的电位为-1.006 V，因此确定E550钢最负的阴极保护电位为-1.006 V。

参考文献

[1] 林召强, 马力, 闫永贵. 阴极极化对高强度船体结构钢焊缝氢脆敏感性的影响 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2011, 31(1): 46

[2] Batt C, Dodson J, Robinson M J. Hydrogen embrittlement of cathodically protected high strength steel in sea water and seabed sediment [J]. Brit. Corros. J., 2002, 37: 184

[3] Coudreuse L, Renaudin C, Bocquet P, et al. Evaluation of hgdrogen assisted cracking resistance of high strength jack-up steels [J]. Marine Struct., 1997, 10(2~4): 85

[4] Komazaki S, Maruyama R, Misawa T. Effect of applied cathodic potential on susceptibility to hydrogen embrittlement in high strength low alloy steel [J]. ISIJ Int., 2003, 43: 475

[5] Hara T. Hydrogen embrittlement under cathodic protection for X100 and X120 high strength line pipes [A]. Proceedings of the Twenty-fifth (2015) International Ocean and Polar Engineering Conference [C]. Hawaii, 2015: 528

[6] 谭文志, 杜元龙, 傅超等. 阴极保护导致ZC-120钢在海水中环境氢脆 [J]. 材料保护, 1988, 21(3): 10

[7] 邱开元, 魏宝明, 方耀华. 16Mn钢在3%氯化钠水溶液中的阴极保护及其氢脆敏感性 [J]. 南京化工学院学报, 1992, 14(2): 8

[8] 杨兆艳, 闫永贵, 马力等. 阴极极化对907钢氢脆敏感性的影响 [J]. 腐蚀与防护, 2009, 30(10): 701

[9] 常娥, 闫永贵, 李庆芬等. 阴极极化对921A钢海水中氢脆敏感性的影响 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2010, 30(1): 83

[10] 胡聆, 王鹏建. 高强韧性海洋平台用E550钢板生产工艺研究 [J]. 宝钢技术, 2012, (1): 36

[11] Kim S J, Jang S K, Kim J. Electro-chemical study of hydrogen embrittlement and opt-imum cathodic protection potential of welded highstrength steel [J]. Met. Mater. Int., 2005, 11(1): 63

[12] Zucchi F, Grassi V, Monticelli C, et al. Hydrogen em-brittlement of duplex stainless steel under cathodic protection in acidic artificial seawater in the presence of sulphide lons [J]. Corros. Sci., 2006, 48: 522

[13] Briottet R, Batisse G, de Dinechin, et al. Recommendations on X80 steel for the design of hydrogen gas transmission pipelines [J]. Int. J. Hydrogen Energ., 2012, 37(11): 9423

[14] 赵亮, 余刚, 张学元等. 氢在钢中低温扩散系数 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2005, 17(5): 349

